

⑤

Int. Cl. 2:

H 01 M 4-32

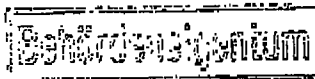
H 01 M 10-30

⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT



DT 24 33 488 A1

01

⑪

Offenlegungsschrift 24 33 488

⑫

Aktenzeichen:

P 24 33 488.1-45

⑬

Anmeldetag:

12. 7. 74

⑭

Offenlegungstag:

29. 1. 76

⑯

Unionspriorität:

② ③ ④

⑤

Bezeichnung:

Nickel-Zink-Zelle

⑦

Anmelder:

Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., Kawasaki, Kanagawa (Japan)

⑦

Vertreter:

Hemmerich, F.W.; Pollmeier, F.; Müller, G.; Große, D., Dipl.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf u. 5900 Siegen

⑦

Erfinder:

Takamura, Tsutomu, Kawasaki, Kanagawa;
Kanada, Yoshimi, Tokorozawa, Saitama; Shirogami, Tamotsu, Yamato,
Kanagawa (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 26b PatG ist gestellt.

DT 24 33 488 A1

PATENTANWÄLTE F.W. HEMMERICH - GERD MÜLLER - D. GROSSE - F. POLLMEIER

2433488

Nickel-Zink-Zelle

Die Erfindung bezieht sich auf ein Elektrodenmaterial, welches zur Verwendung als positive Elektrode in einer Alkali-Nickeloxid-Zink-Zelle geeignet ist, und auf eine Alkali-Nickeloxid-Zink-Zelle, welche solches Material als positive Elektrode verwendet.

509885/0608

PATENTANWÄLTE F.W. HEMMERICH · GERD MÜLLER · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 2 -

2433488

Alkali-Primär-Zellen, bei denen das negative Elektrodenmaterial hauptsächlich aus Zink besteht und das positive Elektrodenmaterial hauptsächlich aus Nickeloxid besteht, sind bekannt. Es ist erwünscht, daß solche Zellen hohe Klemmenspannung, flache Spannungs-Zeit-Entladungs-Charakteristiken und eine hohe verfügbare Kapazität aufweisen sollten, selbst bei tiefer Temperatur.

Leider weisen die bekannten Zellen die Nachteile auf, daß sie eine ungenügende Kapazität unter schweren Entlastungsstrombelastungen, insbesondere bei intermittierenden starken Strombelastungen, aufweisen, und daß außerdem die Kapazität der Zellen sich während der Lagerung der Zellen wesentlich verringert.

Viele Versuche wurden unternommen, um diese Nachteile zu überwinden, indem das eine oder das andere der Elektrodenstoffe bzw. -materialien oder die Konstruktion der Zelle variiert wurden, aber keiner war ganz zufriedenstellend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Elektrodenmaterial vorzusehen, welches zur Verwendung als positive Elektrode bei einer Alkali-Nickeloxid-Zink-Zelle geeignet ist und in der Zelle eine verbesserte Kapazität erzeugt, welche unter Hochentladungsbelastungen, insbesondere bei tiefen Temperaturen, verfügbar ist.

Ein weiteres Ziel besteht darin, ein Elektrodenmaterial vorzusehen, welches, wenn es in einer Alkali-Nickeloxid-Zink-Zelle verwendet wird, die Zelle mit einer höheren Nutzspannung beliefert, wobei eine verbesserte flache Entladungskurve vorhanden ist, verglichen mit herkömmlichen Alkali-Nickeloxid-Zink-Zellen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung weist ein Elektrodenmaterial, welches zur Verwendung als positive Elektrode

509885/0608

2433488

PATENTANWÄLTE F.W. HEMMERICH · GERD MÜLLER · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 3 -

in einer Alkalizelle geeignet ist, einhundert Gewichtsteile Nickeloxid und zwischen 10 und 90 Gewichtsteilen Manganoxid, ein elektronenleitfähiges Material und ein bindendes Material auf.

Die Verbesserungen bei dem Elektrodenmaterial werden weiter erhöht durch den Zusatz von weniger als 10 Gewichtsteile von zumindest einem Bestandteil, aus der Gruppe ausgewählt, die aus Lithium-Kation, Kobaltoxid und Wismutoxid besteht.

Bei einer alkalinen bzw. alkalischen Primärzelle, bei welcher das negative Elektrodenmaterial hauptsächlich aus Zink besteht und das positive Elektrodenmaterial von dem Typ ist, der oben beschrieben ist, wird bevorzugt, das positive Elektrodenmaterial an der Seite davon angrenzend an das negative Elektrodenmaterial mit einem Metallgitter oder einem Streckmetallstreifen oder einem metallischen Blatt, welches viele Öffnungen aufweist, abzudecken, wobei dies enganliegend über der Oberfläche gegenüber der negativen Elektrode des Elektrodenmaterials placiert wird.

Um die Erfindung deutlicher zum Ausdruck zu bringen, wird sie nunmehr anhand lediglich eines Beispieles unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert, bei welcher es sich um eine Querschnittansicht einer Primärzelle handelt, die gemäß der vorliegenden Erfindung vorgesehen ist.

Es wurde gefunden, daß bestimmte Nickel-Zink-Primärzellen, die Mangandioxid in der Zusammensetzung der positiven Elektrode enthalten, eine verbesserte Kapazität besitzen, selbst unter Starkstromentladungsbelastungen bzw. Hochentladungsbelastungen, und eine verbesserte Stabilität während Lagerung aufweisen, vorausgesetzt, daß der Betrag von Mangandioxid in der Zusammensetzung geringer als der von Nickeloxid ist. Verbesserte Zellen können hergestellt werden, bei denen das positive Elektroden-

509885/0608

2433488

PATENTANWÄLTE F.W. HEMMERICH · GERD. MÜLLER · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 4 -

material in der Zelle aus 100 Gewichtsteilen von elektrochemisch oder chemisch synthetisiertem Nickeloxid und aus 10 bis 90 Gewichtsteilen Mangandioxid besteht, wobei das genannte positive Elektrodenmaterial mit einem elektro-nenleitenden Material, wie beispielsweise Graphit oder Acetylenruß, und einem Binder wie beispielsweise Portlandzement oder einem thermoplastischen Harz, das gegenüber alkalischen Mitteln dauerhaft ist, wie beispielsweise Polystyrol, Polyäthylen, oder Polyfluoroalkene, wie beispielsweise Polytetrafluoräthylen (PTFA), gemischt wird.

Unter Bezugnahme auf die Zeichnung können verbesserte Nickel-Zink-Zellen dadurch zusammengesetzt werden, daß die verbesserte positive Elektrodenzusammensetzung 2 in einen Behälter 1, der gegenüber alkalihaltigen Mitteln dauerhaft ist, placiert wird, und der als der positive Anschluß der Batterie verwendet wird. Dann wird ein Drahtgewebe 5, welches viele Löcher enthält und aus einem Streckmetallstreifen oder einem Metallstreifen besteht, dicht über der Elektrodenzusammensetzung im unteren Teil des Behälters gelegt. Diese Konfiguration von Elektrodenmaterial und Drahtgewebe ergibt eine Batterie, welche eine homogene Verteilung der Strom-dichte über die Oberfläche der positiven Elektrode während Hochentladung der Zelle mit sich bringt. Hierdurch wird die Ausnutzungswirksamkeit der positiven Elektrodenmaterialien 2 weiter verbessert. Über das Drahtgewebe 5 wird eine Fläche aus ungewebtem, porösem Stoff oder Fasern, wie beispielsweise Polyamid, Acropore[®], oder eine poröse Fläche aus einem Hochpolymer, das gegen Alkalistoffe beständig ist, als Separator 4 placiert. Schließlich wird ein negatives Elektrodenmaterial 3, welches aus Zinkpartikeln, einem gelbildenden Material und einem alkalischen Elektrolyten besteht, in dem Behälter über dem Separator 4 placiert. Irgendwelche leeren Zwischenräume zwischen den Elektroden 2 und 3 werden mit einer kaustischen alkalischen Lösung, wie beispielsweise

509885/0608

2433488

PATENTANWÄLTE F.W. HEMMERICH · GERD MÜLLER · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 5 -

gefüllt.
35 % KOH, Die vervollständigte Batterie wird mit einer negativen Elektrode 6 und einem nichtleitfähigen Dichtungsmittel 7 abgedichtet.

Materialien, die sich als Separatoren in den Zellen dieser Erfindung eignen, schließen Flächen von Cellulose, oder Flächen von PTFÄ, ein, in denen ein organisches Oxid, das gegenüber alkalischen Mitteln beständig ist, eingebettet ist, was manchmal den Wirkungsgrad des Separators erhöht. Ein Blatt aus ungewebtem Stoff, der gegenüber dem alkalischen Elektrolyten beständig ist, kann als ein elektrolythaltendes Material, außer dem Separator, falls notwendig, verwendet werden, und es kann zwischen die zwei Elektroden placiert werden.

Um den Wirkungsgrad der negativen Elektrode zu erhöhen, kann das negative Elektrodenmaterial ein metallisches Oxid enthalten, welches in Gegenwart des alkalischen Elektrolyten stabil ist, wie beispielsweise Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, oder Titandioxid. Geeignete gebildende Materialien, welche bei dem negativen Elektrodenmaterial 3 verwendet werden, umfassen Carboxymethylcellulose, Carboxyvinylpolymere und Polyacrylsäure und deren Metallsalze.

Es hat sich herausgestellt, daß das Einbringen von zumindest einem Additiv, wie beispielsweise Lithium-Kation, Kobaltoxid oder Wismutoxid, in das positive Elektrodenmaterial den Ausnutzungswirkungsgrad der Elektrode, wenn es in die Oxidmischung eingebracht wird, erhöht. Vorzugsweise wird nicht mehr als 10 Gewichtsprozent des Zusatzmittels in die Elektrodenmischung eingeschlossen, da Quantitäten, welche diesen Betrag überschreiten, die Kapazität der Zelle mindern.

Aus der vorstehenden Beschreibung kann ohne weiteres

509885/0608

2433488

PATENTANWALTE F.W. HEMMERICH · GERD MÜLLER · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 6 -

gefolgert werden, daß Mischungen aus Nickeloxid und Mangandioxid physikalisch gemischt oder chemisch behandelt werden können. Chemisch gemischte positive Elektrodenmaterialien können zum Beispiel dadurch präpariert werden, daß zwei wäßrige Lösungen aus Nickelnitrat und Kaliumpermanganat in einer heißen Lösung aus kaustischem Alkali gemischt werden. Nachdem die heftige Reaktion sich gelegt hat, kann das Reaktionsprodukt durch wiederholtes Waschen mit einer schwachen Alkalilösung gereinigt werden. Ein zweites Verfahren kann darin bestehen, eine gemischte Lösung, welche Nitrate von Nickel und Mangan enthält, in eine erhitzte Lösung von kaustischem Alkali zu schütten, welche Natriumhypochlorit oder Natriumpersulfat enthält. Die Zusammensetzung kann variiert werden durch Verändern des Verhältnisses der zwei Nitratsalze. Es wurde gefunden, daß das aktivste Material nur erreicht werden konnte, wenn das Endprodukt alkalisch bzw. alkalisch ist, unabhängig davon, welches Verfahren angewendet wurde.

Die Verbesserungen, die bei der vorliegenden Erfindung erreicht werden, können erklärt werden auf der Grundlage der Volumenkontraktion von Mangandioxid während der Entladung der Zelle, welche die Volumenexpansion von Nickeloxid während der Entladung der Zelle kompensiert. Dies verhindert ein Lockerwerden und das anschließende Zusammenbrechen des behandelten ^{positiven} Elektrodenmaterials. Es ist jedoch von größerer Wichtigkeit, daß ein gegenseitiger Austausch von Elektronen in den teilnehmenden Valenzlagen bzw. Valenzzuständen an der Kontaktgrenzfläche zwischen Partikeln der aktiven Materialien stattfindet. Dieser Austausch hat die Bildung einer neuen Substanz zur Folge, deren chemische Eigenschaften für die aktiven Materialien geeigneter sind. Zum Vergleich, das positive Elektrodenmaterial, welches eine einzelne aktive Komponente von Nickeloxid enthält, wird weniger leitfähig während der Entladung der Zelle, weil das Produkt der Entladungsreaktion Ni(OH)_2 ist, welches nichtleitend

509885/0608

2433488

PATENTANWÄLTE F.W. HEMMERICH · Gerd Müller · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 7 -

ist. Die Bildung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bringt eine Hochwiderstandsüberspannung mit sich. Im Gegensatz dazu ist das Entladungsprodukt des gemischten Elektrodenmaterials dieser Erfindung ein halbleitendes Material, welches wirksam ist, eine Widerstandserhöhung in der positiven Elektrodenzusammensetzung zu verhindern. Dieser semikonduktive Effekt wird durch das Vorhandensein von Lithium-Kation, oder die Oxide von Kobalt oder Wismut, vergrößert.

Falls der Betrag von Mangandioxid denjenigen von Nickeloxid in dem positiven Elektrodenmaterial überschreitet, zeigen sich die folgenden unerwünschten Eigenschaften, wie beispielsweise Verringerung der Elektrodenspannung, die Reaktionsrate der Entladung der Zelle nimmt ab, insbesondere bei tiefen Temperaturen, und die Entladungskurve der Zelle wird weniger flach, so daß sie zunehmend den unerwünschten Entladungskurven von Zellen nahe kommt, welche Mangandioxid allein als positives Elektrodenmaterial enthalten.

Die Verbesserungen, welche die Zelle erfährt, indem eine Fläche aus elektronenleitendem Material, wie beispielsweise Drahtgeflecht, ein Streckmetallblatt oder ein metallischer Streifen, der viele Durchlässe aufweist, über der Oberfläche der positiven Elektrode placiert wird, wird wie folgt erläutert:

Detaillierte Untersuchung einer tatsächlichen Zelle ergab, daß die seitliche Stromverteilung nahe der Oberfläche der positiven Elektrode mit einer Zunahme in der Entladelast inhomogen wurde. Dies ist von einer inhomogenen Zufuhr von Wasser vom Elektrolyten her nach der positiven Elektrodenmischung hin begleitet. Daher ist die Stromentladung über die Oberfläche der positiven Elektrode hinweg inhomogen, was einen starken Stromfluß nur in lokalen Bereichen quer über die Oberfläche der Elektrode zur Folge hat, und die Dichte des Stromes, der

509885/0608

2433488

PATENTANWÄLTE F.W. HEMMERICH · GERD MÜLLER · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 8 -

lokal entladen wird, unterscheidet sich von der Stromdichte des Elektrodenmaterials. Dies bringt ein Lockerwerden oder Zusammenfallen des prozessierten Elektrodenmaterials mit sich, was die Kapazität der Zelle reduziert.

Wenn eine der elektronenleitenden Blätter bzw. Streifen dieser Erfindung über die Oberfläche des positiven Elektrodenmaterials placiert wird, wird eine signifikante Verbesserung in der Stromhomogenität bzw. -einheitlichkeit über die Oberfläche der Elektrode beobachtet. Eine poröse Scheibe oder ein poröser Streifen aus gesintertem, metallischem Nickel ist besonders effektiv. Im allgemeinen ist die Verbesserung der Stromhomogenität von der Größe der Löcher oder Durchlässe in dem metallischen Blatt abhängig. Diese Verbesserung wird insbesondere beobachtet in den Fällen, in denen Drahtgeflecht, Streckmetallflächen und metallische Flächen, welche viele Löcher aufweisen, verwendet werden. Eine genaue Untersuchung hat gezeigt, daß der optimale Bereich in der Größe der Öffnungen 25 bis 200 mesh (Siebfeinheit) ist. Die verbesserte Wirkung ist auch abhängig von dem Verhältnis des gesamten offenen Flächenbereiches des Durchlasses zu dem gesamten Flächenbereich des besonderen elektroleitenden Streifens, der verwendet wird. Im Falle von metallischen Scheiben, welche viele Durchlässe enthalten, ist der verbesserte Effekt sehr signifikant, wenn das Verhältnis des gesamten offenen Flächenbereiches zu dem gesamten Flächenbereich der Scheibe, die verwendet wird, größer als 0,5 ist.

Das elektroleitende Material, welches in der positiven Elektrodenzusammensetzung gemäß dieser Erfindung verwendet wird, kann Graphitpulver, Acetylenruß, feine Partikel aus Silber, Nickel oder Fluorkohlenstoff sein. Die Verwendung großer Mengen von Nickelpartikeln wird jedoch nicht bevorzugt, da diese eine erhöhte Verminderung der Kapazität der Zelle während der Lagerung hervorrufen.

509885/0608

2433488

PATENTANWALTE F.W. HEMMERICH · Gerd Müller · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 9 -

Nachdem diese Erfindung im allgemeinen beschrieben wurde, kann weiteres Verstehen anhand bestimmter spezifischer Beispiele erreicht werden, welche hierin lediglich zu Veranschaulichungszwecken wiedergegeben sind und nicht einschränken sollen, wenn nicht anders angegeben. In den folgenden Beispielen sind die Beträge von Bestandteilen, die gemischt werden, in Gewichtsteilen angegeben.

Beispiel 1

Ein 500 ml Betrag von 2-molarem, wässrigem Nickelnitrat wurde unter Verrühren in 8 l einer 10-molaren KOH Lösung geschüttet, 10 % Natriumhypochlorit enthaltend, bei 90° C. Nach dem Mischen der Reaktionsteilnehmer wurde die Temperatur der Mischung eine Extra-Stunde lang auf 90° C gehalten, und dann wurde die Lösung 24 Stunden lang stehen gelassen. Das resultierende schwarze Präzipitat wurde wiederholt mit einer großen Menge von 0,2-molarer KOH Lösung gewaschen, und danach wurde das Wasser durch Verdampfung entfernt. Schließlich wurde schwarzes Nickeloxid-Elektrodenmaterial erzielt, indem das schwarze Präzipitat bei 90° C über Nacht getrocknet wurde und indem es pulverisiert wurde.

Nachdem 50 g des positiven Elektrodenmaterials, 30 g des elektrolytischen MnO_2 , 15 g Flockengraphit und 5 g Polyäthylenpulver in einem V-förmigen Mischer gemischt wurden, wurden 20 ml 7-molarer KOH dem Gemisch zugesetzt. Eine 0,75 g Quantität des gemischten Elektrodenmaterials wurde abgewogen und in das Innere eines Behälters einer H-C Flach-Zelle gedrückt, welche durch die "Japanese Industrial Standard (JIS)" (Japanische Industrie-Norm) spezifiziert ist, und zwar unter einem Druck von 2 ton/cm².

Auf die freiliegende Fläche der zusammengepreßten Zusammensetzung wurde ein Blatt Acropore[®] placiert, ge-

509885/0608

2433488

PATENTANWÄLTE F.W. HEMMERICH · GERD MÜLLER · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 10 -

folgt von einem 0,3 mm dicken Blatt aus ungewebtem Baumwollstoff. Oben auf den Stoff wurden 0,5 g einer negativen Elektrodenmischung placiert, gefolgt von ZnO , mit 210 μl einer 40 % KOH Lösung gesättigt. Eine abgedichtete Nickel-Zink-Zelle wurde dadurch zusammengebaut, daß der Behälter mit einer Platte bedeckt wurde, welche als negative Elektrode wirkt, und mit einer Gummidichtung, welche als Isolator wirkt. Das negative Elektrodenmaterial setzte sich aus 100 Teilen von 100 mesh (Siebfeinheit) Zinkpartikeln zusammen, welche mit 10 % Hg amalgamiert waren, zwei Teile Zinkoxid, zwei Teile Magnesiumoxid und 1,8 Teile Carboxyvinylpolymer. Ein Gel wurde gebildet, indem 100 Teile des negativen Elektrodenmaterials mit 70 Teilen von 35 % KOH gemischt wurden.

Als ein Referenz- bzw. Bezugsbeispiel wurde die gleiche Zelle so zusammengesetzt wie oben angegeben, außer daß Nickeloxid in dem gleichen Betrag wie derjenige von $\gamma\text{-MnO}_2$ in dem positiven Elektrodenmaterial verwendet wurde. Die auf diese Weise zusammengesetzten Zellen wurden einer intermittierenden 15 Ω Entladung bei 20° C unterworfen, wobei die "An"- und "Aus"-Perioden entsprechend 10 und 20 Sekunden betrugen. Die Ergebnisse in Tabelle I sind angegeben als die Anzahl von "An"-Zeitspannen, die erreicht wurden, bis die Spannung der Zellen bis auf die spezifizierten Minimumspannungen reduziert war, die im Kopf der Tabelle I aufgeführt sind. Jeder Wert, der in der Tabelle angegeben ist, wurde erreicht, indem der Durchschnitt der Spannungsablesungen, die von neun Zellen her erhalten wurden, genommen wurde.

Tabelle I siehe nächste Seite

509885/0608

2433488

PATENTANWÄLTE F.W. HEMMERICH · GERD MÜLLER · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 11 -

Tabelle I

Positives Elektrodenmaterial	Minimumdurchschnittsspannung (Volt)					
	1,20	1,10	1,00	0,95	0,90	0,85
Bezugsselektrode (Kein γ -MnO ₂ vorhanden)	1	22	61	78	93	112
Erfindungs- elektrode (γ -MnO ₂ vorhanden)	2	34	92	114	132	140

Diese Resultate lassen deutlich erkennen, daß das Vorhandensein von 38 % γ -MnO₂ in dem positiven Elektrodenmaterial die intermittierende Hochbelastungskapazität der Zelle verbesserte. Die gleiche Verbesserung wurde auch gefunden, wenn Acetylenruß oder Silberpulver als elektrokonduktives Material an Stelle von Flockengraphit verwendet wurde.

Der gleiche Versuch, der oben beschrieben wurde, wurde bei -10° C durchgeführt. Das Bezugsbeispiel, welches verwendet wurde, war eine Silber-Zink-Zelle, welche nach der gleichen Methode mit den gleichen Materialien wie die Zelle dieser Erfindung hergestellt wurde, außer daß das positive Elektrodenmaterial Ag₂O in dem gleichen Betrag enthielt wie das MnO₂, das in der Zelle der Erfindung verwendet wurde. Fünfzehn sich wiederholende Entladungen wurden mit der Zelle dieser Erfindung erreicht, bis die Mindestdurchschnittsspannung von 0,9 Volt erreicht wurde. Andererseits wurden mit der Silberoxid-Bezugszelle nur drei Entladungen erreicht. Diese Daten lassen erkennen, daß die Zelle der Erfindung bessere Eigenschaften als die Bezugszellen bei tieferen Temperaturen aufweisen.

509885/0608

2433488

PATENTANWÄLTE F.W. HEMMERICH · Gerd MÜLLER · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 12. -

Die gleiche Nickel-Zink-Zelle dieser Erfindung und eine der Bezugszellen, die oben beschrieben wurden, wurden bei 45° C in einer Atmosphäre von 85 % relative Feuchtigkeit 3 Monate lang gelagert. Die Zellen wurden dann einer 500 Ω kontinuierlichen Entladung unterworfen, und die Kapazitäten, die während der Lagerung der Zellen verloren gingen, wurden dadurch ausgewertet, daß die Kapazität jeder Zelle bei den Mindestspannungen, die in Tabelle II spezifiziert sind, mit der Kapazität jeder Zelle vor der Lagerung verglichen wurde. Die prozentuale Verminderung der Kapazität jeder Zelle während der Lagerung bei den Mindestspannungen, die in Tabelle II angegeben sind, basiert auf dem Vergleich der Daten, welche für die Zellen vor und nach der Lagerung erhalten wurden. Die Daten, welche bei den Mindestspannungen, die angegeben sind, erreicht wurden, sind die Durchschnittswerte, die von 10 Zellen her erhalten wurden.

Tabelle II

Positives Elektrodenmaterial	Reduzierte Kapazität während Lagerung (%) bei der Mindestdurchschnittsspannung, die angegeben ist (Volt)				
	1,40	1,30	1,20	1,10	1,00
Bezugszelle (Kein γ -MnO ₂ vorhanden)	22,2	19,9	20,4	21,0	21,8
Zelle der Erfindung (38 % γ -MnO ₂ vorhanden)	10,5	10,2	11,8	11,2	10,2

Die erhaltenen Daten zeigen, daß eine große Kapazitätsverminderung bei den Bezugszellen erhalten wurde,

509885/0608

2433488

PATENTANWÄLTE: F.W. HEMMERICH · G. MÜLLER · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 13 -

welche kein γ - MnO_2 in dem positiven Elektrodenmaterial aufwiesen. Das Vorhandensein von 38 Gewichtsprozent γ - MnO_2 in dem Elektrodenmaterial der Zellen dieser Erfindung verhindert wesentlich Kapazitätsreduzierung bei hohen Temperaturen.

Beispiel 2

Ein Nickelgitter, 80 mesh (Siebfeinheit), wurde einem Druck von 1 ton/cm^2 unterworfen; daraus wurde eine Scheibe mit 12 mm Durchmesser gestanzt. Die Scheibe wurde auf die Oberfläche des positiven Elektrodenmaterials placiert und gegen diese gepreßt; das positive Elektrodenmaterial wurde nach dem gleichen Verfahren hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben. Auf die Oberfläche des Gitters wurden die gleichen Materialien placiert, die in Beispiel 1 angegeben sind, und zwar in sukzessiven, parallelen Schichten, und eine abgedichtete H-C-Typ-Nickel-Zink-Zelle wurde zusammengesetzt. Die so erhaltene Zelle wurde dem gleichen Entladungstest bei 20°C wie in Beispiel 1 beschrieben unterzogen. Die Resultate, die erreicht wurden, sind, wie folgt, in Tabelle III angegeben.

Tabelle III

	Mindestdurchschnittsspannung (Volt)					
	1,20	1,10	1,00	0,95	0,90	0,85
Elektrode, ein 80 mesh Gitter enthaltend	3	49	142	156	174	181

Es ist ersichtlich, daß das Vorhandensein des Gitters die Kapazität der Zelle während intermittierender Entladung unter starken Strombelastungen weiter verbessert.

Die Größe des Drahtnetzes wurde ebenfalls untersucht.

509885/0608

2433488

PATENTANWÄLTE F.W. HEMMERICH · GERD MÜLLER · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 14 -

Nickel-Zink-Zellen wurden nach dem gleichen Verfahren, das oben beschrieben ist, zusammengebaut, jedoch wurde das Sieb des Drahtnetzwerkes von 10 bis 200 mesh (Siebfeinheit) variiert. Die Zellen wurden den gleichen Entladungsversuchen unterworfen, wie oben beschrieben. Tabelle IV, unten, zeigt die Anzahl, wie oft die Zellen während der intermittierenden Entladungsperiode "an"-geschaltet wurden, bis die durchschnittliche Minimalspannung von 0,90 Volt erreicht war. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV

Maschen "mesh"	10	25	32	60	80	125	150	200	250
Anzahl der Entladungszeiten	134	147	158	167	174	165	153	148	110

Aus den Angaben ist deutlich zu erkennen, daß das Drahtnetzwerk, dessen Maschengröße von 25 bis 200 variiert, die Zellenleistung unter starken Strombelastungen wirkungsvoll verbessert.

Beispiel 3

Die anodischen Elektrodenmaterialien wurden nach dem gleichen Verfahren gemischt, wie bei Beispiel 1 beschrieben, das Mischungsverhältnis von Nickeloxid und γ - MnO_2 wurde jedoch variiert. Die Verhältnisse sind in Tabelle V angegeben. Die positive Elektrodenzusammensetzung wurde präpariert durch Mischen von 100 Teilen des besagten aktiven Materials mit 10 Teilen Flockengraphit und 5 Teilen dispersen Teflons. Indem 0,76 g der auf diese Weise zubereiteten positiven und negativen Elektrodenmischungen verwendet wurden, wurden Nickel-Zink-Zellen nach dem gleichen Verfahren zusammengestellt, das in Beispiel 2 angegeben ist. Die Zellen wurden den folgenden drei

509885/0608

2433488

PATENTANWALTE F.W. HEMMERICH · GERO MÜLLER · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 15 -

Prüfungen unterzogen: (a) eine intermittierende Entladungsprüfung bei 20° C, welche die gleiche war, wie in Beispiel 1 beschrieben; (b) Zellen wurden gelagert bei 45° C in einer Atmosphäre von 85 % relative Feuchtigkeit, 3 Monate lang, und dann einer 500 Ω kontinuierlichen Entladung unterworfen für eine Periode, welche andauerte, bis eine durchschnittliche Minimalspannung von 1,0 Volt erreicht war; (c) Bei Versuch (b) wurde die Nutzspannung gemessen, wenn die Hälfte der Gesamtkapazität der Zellen entladen war. Die Ergebnisse, die erhalten wurden, abhängig von den variierten Mischungsverhältnissen der anodischen Elektrodenzusammensetzung, sind in Tabelle V zusammengefaßt.

Tabelle V

Anodische Elektrodenzusammensetzung (Gewichtsteile)	Versuch (a) Versuch (b) Versuch (c)			
	10 Ω Belastung der sich wiederholenden intermittierenden Entladung (Anzahl)	Entladungsperiode (Stunden)	Nutzdurchschnittsspannung (Volt)	
Nickeloxid γ -MnO ₂				
50	0	92	26,2	1,52
50	10	127	29,7	1,50
50	20	144	38,4	1,50
50	30	155	36,5	1,49
50	40	120	32,4	1,46
50	50	93	27,6	1,42
50	60	83	22,3	1,36
50	70	71	20,5	1,34

Diese Ergebnisse lassen klar erkennen, daß eine beträchtliche Verbesserung in der Kapazität, Lagerungsdauer und Nutzspannung erreicht wird, wenn die Beträge von Nickeloxid, welche in der Elektrodenzusammensetzung

509885/0608

2433488

PATENTANWÄLTE F.W. HEMMERICH · Gerd Müller · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 16 -

gemischt sind, diejenigen von γ - MnO_2 überschreiten. Diese Resultate zeigen an, daß der wirksamste Bereich für die Einbringung von γ - MnO_2 in das Gesamtelektrodenmaterial niedriger als 45 Gewichtsprozent liegt.

Beispiel 4

Ein 500 ml Betrag von 2,0-molarer Lösung von Nickelnitrat wurde mit 400 ml einer 2,0-molaren Lösung von Mangannitrat gemischt. Die kombinierten Nickel- und Manganolösungen wurden einem Gemisch von 2ℓ einer 10% Lösung von Natriumhypochlorit und 4ℓ von 14-molarem KOH unter kontinuierlichem Rühren zugegeben, bis ein schwarzes Präzipitat, welches Nickel- und Manganoxide aufweist, erhalten wurde. Nachdem die Lösung einen Tag lang stehen gelassen wurde, wurde das Präzipitat nach dem gleichen Verfahren, das in Beispiel 1 beschrieben ist, separiert, gewaschen und getrocknet, und ein schwarzes Pulver, zur Verwendung als Elektrodenmaterial geeignet, wurde erreicht. Eine Analyse des schwarzen Pulvers zeigte, daß die atomare Zusammensetzung von Nickel und Mangan 50 : 38, gewichtsmäßig, war.

Das schwarze Pulver, welches NiO und MnO_2 enthält, wurde als das positive Elektrodenmaterial benutzt. Ein 80 g Betrag des Pulvers wurde mit 15 g Flockengraphit und 5 g Polyäthylpulver in einem V-förmigen Mischer gemischt, und 20 ml einer 7-molaren Lösung von KOH wurden dem Gemisch zugegeben. Eine 0,75 g Quantität der gemischten Stoffe wurde abgewogen, und das Gemisch wurde unter einem Druck von 2 tons/cm² zusammengepreßt in das Innere eines Behälters einer H-C-Flach-Zelle hinein, welche durch JIS (Japanese Industrial Standard) spezifiziert ist. Eine Nickel-Zink-Zelle wurde zusammengebaut, wobei dieses zusammengepreßte Material verwendet wurde, und zwar als Positiv-Elektroden-Material, und wurde durch die gleichen Verfahren, die in Beispiel 1 beschrieben sind, geprüft. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle VI

509885/0608

2433488

PATENTANWALTE F.W. HEMMERICH · GERO MÜLLER · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 17 -

angegeben, und jeder Wert, der angegeben ist, repräsentiert einen 10-Zellen-Durchschnitt. Die Anzahl von "An"-Repetitionen, die für jede Zelle, die geprüft wurde, erreicht wurde, bis die Minimaldurchschnittsspannungswerte erreicht waren, ist in Tabelle VI unter der Überschrift "Minimalspannung" aufgeführt.

Tabelle VI

		Minimaldurchschnittsspannung (Volt)					
		1,20	1,10	1,00	0,95	0,90	0,85
Bezugszellen-Elektrodenmaterial (kein Mn vorhanden)	1	22	61	78	92	111	
Elektrodenmaterial der Erfindungszelle (38 % Mn in Oxid- mischung vorhanden)	3	32	86	108	122	137	

Die Ergebnisse, die erzielt wurden, lassen deutlich erkennen, daß Verbesserungen erreicht wurden, wenn das positive Elektrodenmaterial durch ein chemisches Verfahren präpariert wurde. Andere positive Elektrodenmaterialien wurden hergestellt nach dem gleichen Verfahren, das oben beschrieben ist, statt der Zusammensetzung, die oben angegeben ist, wurden jedoch die folgenden Nitratzusammensetzungen verwendet:

A) Ein Dreistoffgemisch 50 Teile 2-molares Nickelnitrat, 40 Teile 2-molares Mangannitrat und 8 Teile 2-molares Kobaltnitrat.

B) Ein Dreistoffgemisch, bestehend aus: 50 Teile 2-molares Nickelnitrat, 40 Teile 2-molares Mangannitrat und 8 Teile 1-molares acidisches Wismutnitrat.

C) Ein Dreistoffgemisch, bestehend aus:

509885/0608

2433488

PATENTANWÄLTE F.W. HEMMERICH · GERD MÜLLER · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 18 -

50 Teile 2-molares Nickelnitrat, 40 Teile 2-molares Nannitrat und 20 Teile 0,5-molares Lithiumnitrat.

Lösungen der drei verschiedenen Kompositionen wurden dazu verwendet, schwarze positive Elektrodenmaterialien herzustellen, in welche entsprechend Kobalt, Wismut, oder Lithium eingebracht wurden. Der Gehalt der eingebrachten Ionen in dem Gemisch war: 7 Gewichtsprozent Co, (Beispiel 4a), 4 Gewichtsprozent Bi (Beispiel 4b) bzw. 1,8 Gewichtsprozent Li (Beispiel 4c).

Muster von jedem der drei Materialien wurden als positives Elektrodenmaterial verwendet für die Herstellung von Nickel-Zink-Zellen des gleichen Typs, der oben geprüft wurde, und die Zellen wurden der gleichen Entladungsprüfung unterzogen, die in Beispiel 1 angegeben ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII angegeben.

Tabelle VII

Zusammensetzung positives Elektrodenmaterial	Minstdurchschnittsspannung (Volt)					
	1,20	1,10	1,00	0,95	0,90	0,85
Beispiel 4a	2	34	98	128	147	162
Beispiel 4b	3	39	106	129	142	157
Beispiel 4c	3	41	108	127	140	148

Die Daten, die erreicht wurden, lassen erkennen, daß das Vorhandensein von Co, Bi oder Li in dem positiven Elektrodenmaterial die Kapazität der Zellen während intermittierender Entladung unter starken Strombelastungen verbesserte. Eine Untersuchung der effektiven Bereiche für beide der Oxide von Co und Bi und für das Li Kation in dem positiven Elektrodenmaterial ergab, wie herausgefunden wurde, 1,5 bis 10 Gewichtsprozent und entsprechend 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

509885/0608

2433488

PATENTANWALTE F.W. HEMMERICH · GERO MÜLLER · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 19 -

Nachdem die Erfindung nunmehr vollständig beschrieben wurde, ist für den Durchschnittsfachmann ohne weiteres zu erkennen, daß viele Änderungen und Modifikationen dazu durchgeführt werden können, ohne vom Wesen oder Umfang der Erfindung abzugehen, wie hierin dargelegt.

Patentansprüche

509885/0608

2433488

PATENTANWALTE F.W. HEMMERICH · Gerd Müller · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 20 -

Patentansprüche

1. Elektrodenmaterial, zur Verwendung als positive Elektrode in einer Alkalizelle geeignet, bei welcher das negative Elektrodenmaterial hauptsächlich Zink ist, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Material 100 Gewichtsteile Nickeloxid und 10 bis 90 Gewichtsteile Mangandioxid, ein elektronenleitendes Material und ein Bindemittel aufweist.
2. Elektrodenmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Material 1,5 bis 10 Gewichtsprozent Kobaltoxid aufweist.
3. Elektrodenmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Material 1,5 bis 10 Gewichtsprozent Wismutoxid aufweist.
4. Elektrodenmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Material 0,1 bis 5 Gewichtsprozent Lithium-Kation aufweist.
5. Elektrodenmaterial nach einem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das elektronenleitende Material Acetylenruß, Graphit, oder feine Partikel aus Silber oder Nickel, oder ein Fluorkohlenstoff ist.
6. Elektrodenmaterial nach irgendeinem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Bindematerial aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Portland-Zement, thermoplastischen Harzen, die gegenüber alkalischen Medien beständig sind, und Polyfluoralkenen besteht.

509885/0608

2433488

PATENTANWÄLTE F.W. HEMMERICH · Gerd Müller · D. GROSSE · F. POLLMEIER

- 21 -

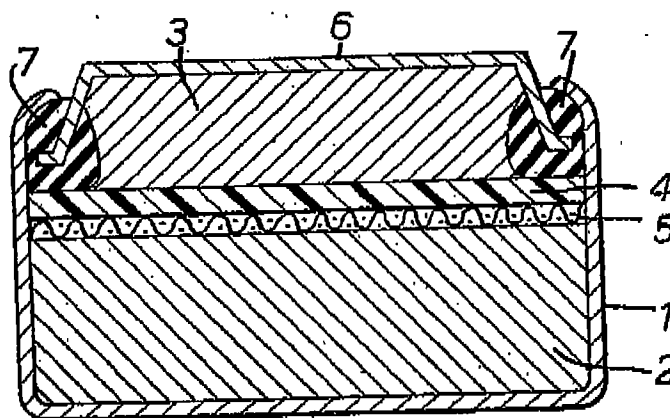
7. Alkalizelle, welche eine negative Elektrode hauptsächlich aus Zink, eine positive Elektrode, einen Separator, welcher zwischen den genannten Elektroden angeordnet ist, und einen alkalischen Elektrolyten aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Elektrode aus einem Material besteht, wie in irgendeinem vorhergehenden Anspruch beansprucht.
8. Alkalizelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Elektrodenzusammensetzung sich unten in der Zelle befindet, daß die negative Elektrodenzusammensetzung sich über der positiven Elektrodenzusammensetzung befindet und daß der Separator zwischen diesen vorgesehen ist.
9. Alkalizelle nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das positive Elektrodenmaterial engangliegend durch ein elektronenleitendes Blatt abgedeckt ist, welches eine Vielzahl von kleinen Durchlässen aufweist.
10. Alkalizelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte elektronenleitende Blatt in Form eines Drahtgitters, eines Streckmetallstreifens oder einer Metallscheibe vorgesehen ist, eine Mehrzahl von Durchlässen aufweisend.

509885/0608

~~22~~
Leerseite

2433488

43.



H01M

4-50

AT:12.07.1974 OT:29.01.1976

509885/0608